

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 9 - 6 7 2 9 1

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 67291

(43) 【公開日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 3 月 1 1 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) March 11 day

(54) 【発明の名称】 含フッ素化合物、及び潤滑油組成物

(54) [Title of Invention] FLUORINE CONTAINING COMPOUND, AND LUBRICATING OIL COMPOSITION

(51) 【国際特許分類第 6 版】 C07C 43/225  
C09K 5/04 C10M105/54  
// C10N 30:00  
40:30

(51) [International Patent Classification 6th Edition] C07C 43/225 C09K 5/04 C10M105/54  
// C10N 30:00 40:30

【 F I 】 C07C 43/225 C 7419-4H C09K 5/  
04 C10M105/54

[FI] C07C 43/225 C 7419-4H C09K 5/04 C  
10M105/54

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 3

[Number of Claims] 3

【出願形態】 F D

[Form of Application] Floppy disk

【全頁数】 1 3

[Number of Pages in Document] 13

(21) 【出願番号】 特願平 8 - 1 7 5 4 1 1

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 - 175411

(22) 【出願日】 平成 8 年 ( 1 9 9 6 ) 6 月 1 7 日

(22) [Application Date] 1996 (1996) June 17 day

(31) 【優先権主張番号】 特願平 7 - 1 7 3 9 1 7

(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 173917

(32) 【優先日】 平 7 ( 1 9 9 5 ) 6 月 1 9 日

(32) [Priority Date] Flat 7(1995) June 19 day

(33) 【優先権主張国】 日本 (JP)

(33) [Priority Country] Japan (JP)

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 0 0 3 3

[Applicant Code] 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

[Name] ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-053-5364)

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 1-Chome 2-6

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 福井 弘行

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 実近 健一

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 池田 正紀

【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

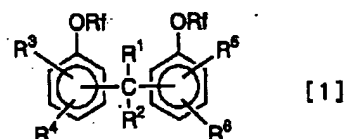
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【構成】 一般式 [1] で表される含フッ素化合物、及び該化合物からなる潤滑油または潤滑油組成物。

【化1】



【ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ炭化水素基を表す。また、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子または炭化水素基であり、これらの炭素原子数の合計は6～36個の範囲である。さらに、Rfはフッ素原子含有基を示し、Rf中のフッ素原子の数／炭素原子の数の比は0.6～3.0の範囲である。】

【効果】 代替冷媒として有望なフッ化アルカン系冷媒や含フッ素エーテル系冷媒を用いた冷凍機用の潤滑油として、優れた特性を示し、かつ生物濃縮性が低いので、極めて有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の一般式 [1] で表される含フッ素化

[Name] Fukui Hiroyuki

[Address] Inside of Shizuoka Prefecture Fuji City Samejima 2-1 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

(72) [Inventor]

[Name] Sanechika Kenichi

[Address] Inside of Shizuoka Prefecture Fuji City Samejima 2-1 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

(72) [Inventor]

[Name] Ikeda Masaki

[Address] Inside of Shizuoka Prefecture Fuji City Samejima 2-1 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution] Lubricating oil or lubricating oil composition which consists of fluorine containing compound, and the said compound which are displayed with General Formula [1].

[Chemical Formula 1]

[However, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> display hydrocarbon group respectively. In addition, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> are hydrogen atom or hydrocarbon group respectively, total of these number of carbon atoms is range of 6 to 36. Furthermore, Rf shows fluorine atom-containing group, ratio of number of fluorine atoms / number of carbon atoms in the Rf is range of 0.6 to 3.0.]

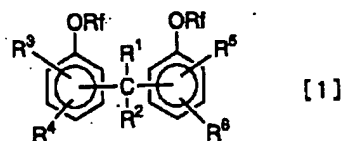
[Effect(s)] To show characteristic which is superior as promising fluoroalkane refrigerant and the lubricating oil for refrigerator which uses fluoroether refrigerant as replacement coolant, at same time because bioconcentration behavior is low, quite it is useful.

[Claim(s)]

[Claim 1] Fluorine containing compound which is displayed wi

合物。

[化 1]



[ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ炭素原子の数1～6の炭化水素基を表す。また、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ水素原子またはアルキル基、アリール基、アラールキル基より選ばれる炭素原子の数1～10の炭化水素基であり、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>中の炭素原子数の合計は6～36個の範囲である。さらに、R<sub>f</sub>はフッ素原子含有のフルオロカーボン基、またはその部分置換体を示し、R<sub>f</sub>中の炭素原子の数は1～25の範囲であり、かつ、R<sub>f</sub>中のフッ素原子の数／炭素原子の数の比は0.6～3.0の範囲である。]

【請求項2】 請求項1記載の一般式[1]で表される含フッ素化合物からなる潤滑油または潤滑油組成物。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の一般式[1]で表される含フッ素化合物からなる潤滑油または潤滑油組成物と、(B) フッ化アルカン系冷媒または／および含フッ素エーテル系冷媒とからなる冷媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規含フッ素化合物、及びその化合物を必須成分とする潤滑油または潤滑油組成物に関するものである。さらに詳しくはフッ化アルカン系および／または含フッ素エーテル系冷媒に適した冷凍機用含フッ素潤滑油組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在、主にCFC-12（ジクロロジフルオロメタン）がカーエアコン用や冷蔵庫用の冷凍機の冷媒として、また、HCFC-22（クロロジフルオロメタン）がルームエアコン用の冷凍機の冷媒として使用されているが、オゾン層保護の立場からCFC-12やHCFC-22等の塩素含有冷媒に代替する冷媒の開

th following General Formula [1].

[Chemical Formula 1]

[However, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> display hydrocarbon group of respective number of carbon atoms 1 to 6. In addition, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> respective hydrogen atom or alkyl group, are hydrocarbon group of number of carbon atoms 1 to 10 which is chosen from aryl group and the aralkyl group, total of number of carbon atoms in R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup> is range of 6 to 36. Furthermore, R<sub>f</sub> shows fluorocarbon group, or that partial substitution body of the fluorine atom-containing, number of carbon atoms in R<sub>f</sub> is range of 1 to 25, at same time, ratio of number of fluorine atoms / number of carbon atoms in R<sub>f</sub> is range of 0.6 to 3.0. ]

[Claim 2] Lubricating oil or lubricating oil composition which consists of fluorine containing compound which is displayed with General Formula [1] which is stated in Claim 1.

[Claim 3] (A) Lubricating oil which consists of fluorine containing compound which is displayed with the General Formula [1] which is stated in Claim 1 or coolant composition which consists of the lubricating oil composition and (B) fluoroalkane refrigerant and/or fluoroether refrigerant.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding lubricating oil or lubricating oil composition which designates novel fluorine containing compound, and its compound as essential component. Furthermore details are something regarding fluorine containing lubricating oil composition for refrigerator which is suited for fluoroalkane and/or fluoroether refrigerant.

[0002]

[Prior Art] Presently, mainly CFC-12 (dichlorodifluoromethane) as refrigerant of refrigerator for car air conditioner and refrigerator, in addition, HCFC-22 (chlorodifluoromethane) it is used as refrigerant of the refrigerator for room air conditioner, but development of refrigerant which from standpoint of ozone layer protection it can substitute in CFC-12 and HCFC-22 or

【0003】代替冷媒としては、炭素原子の数5以下の低級フッ化アルカン系冷媒、および炭素原子の数と酸素原子の数の和が3～6の含フッ素エーテル系冷媒が有望である。炭素原子の数5以下の低級フッ化アルカン系冷媒としては、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  (HFC-32)、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  (HFC-134a)、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  (HFC-125)、 $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ などが有望である。また、炭素原子の数と酸素原子の数の和が3～6の含フッ素エーテル系冷媒としては、 $\text{CF}_3\text{OCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCHF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{OCHF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{FOCH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$ などが有望である。

【０００４】一方、冷凍システムに使用される潤滑油については、冷媒との十分な相溶性が必要とされる。相溶性の不十分な潤滑油を使用した場合には、次のような数々の重大な問題が生じる。例えば、コンプレッサ内で潤滑油が冷媒によって置換されてしまうことにより、潤滑性が不十分になったり、熱交換器の内壁に潤滑油が付着して熱交換率が悪くなったりする。

【0005】さらに、冷凍システム用の潤滑油は、冷媒との相溶性が良好であるのみならず、安定性、低吸湿性、潤滑性などの点でも実用的に優れたものであることが必要である。従来、冷媒としてクロロフルオロカーボン類を用いる場合には、潤滑油としては冷媒との相溶性が良く、かつ、安定性や低吸湿性に優れた鉱油やアルキルベンゼンが用いられてきた。

【0006】代替冷媒としてHFC-134aなどのフッ化アルカン系冷媒を使用する場合には、鉱油やアルキルベンゼンでは相溶性が悪いため、次のような種々の潤滑油が提案されている。例えば、ポリアルキレングリコール（米国特許第4,755,316号明細書など）、ポリオールエステル（特開平3-128991号公報など）や、パーフルオロポリエーテル（特開平1-118598号公報など）等が挙げられる。

【０００７】しかし、ポリアルキレングリコールは、潤滑油使用条件での潤滑性や安定性が不十分であるし、ま

other chlorine-containing refrigerant is desired.

[0003] As replacement coolant, sum totals of quantity of lower fluoroalkane refrigerant, and number of carbon atoms and oxygen atom of number of carbon atoms 5 or less fluoroether refrigerant of 3 to 6 are promising. As lower fluoroalkane refrigerant of number of carbon atoms 5 or less, CHF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (HFC - 32), CF<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> F (HFC - 134a), CF<sub>3</sub> CHF<sub>2</sub> (HFC - 125), the CHF<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> F, CHF<sub>2</sub> CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> CHF CF<sub>3</sub>, the CF<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> CHF<sub>2</sub>, CHF<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> F, CF<sub>3</sub> C F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> CHF CHF CF<sub>3</sub> and CF<sub>3</sub> CHF CHF C F<sub>2</sub> CF<sub>3</sub> etc are promising. In addition, sum totals of quantity of number of carbon atoms and oxygen atom the CF<sub>3</sub> O CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> OCH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> O CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> OC F<sub>2</sub> CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> O CHF CF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> OC F<sub>2</sub> CF<sub>3</sub>, the CHF<sub>2</sub> O CH<sub>2</sub> CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub> O CHF CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> FO CH<sub>2</sub> CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> O CH<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> CF<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub> OC F<sub>2</sub> CHF<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub> OC F<sub>2</sub> C F<sub>2</sub> OCH<sub>3</sub> etc are promising as fluoroether refrigerant of 3 to 6.

[0004] On one hand, sufficient compatibility of coolant is needed concerning lubricating oil which is used for refrigeration system. When insufficient lubricating oil of compatibility is used, next kind of many serious problem occurs. Inside for example compressor lubricating oil lubricity becomes insufficient by being substituted by coolant, lubricating oil depositing in inside wall of the heat exchanger, heat exchange efficiency becomes bad.

[0005] Furthermore, as for lubricating oil for refrigeration system, compatibility of refrigerant is unsatisfactory and it is necessary to be something which furthermore, even in stability, low moisture absorption and lubricity or other point is superior in the practical. Until recently, when chlorofluorocarbon are used as refrigerant, mineral oil and the alkylbenzene to which compatibility of refrigerant is good as lubricating oil, at the same time, is superior in stability and low moisture absorption were used.

[0006] When HFC - 134a or other fluoroalkane refrigerant is used as replacement coolant, because with mineral oil and thealkylbenzene compatibility is bad, next kind of various lubricating oil is proposed. for example polyalkylene glycol (Such as U. S. Patent No. 4,755, 31 6 specification ), polyol ester (Such as Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 128991 disclosure ) and, you can list perfluoropolyether (Such as Japan Unexamined Patent Publication Hei 1 - 118598 disclosure ) etc.

[0007] But, as for polyalkylene glycol, lubricity and stability with lubricating oil use condition are the insufficient and, in

た、吸湿性が大きいために、金属の腐食、体積固有抵抗の低下（冷蔵庫等の密閉型冷凍機で問題となる）等の問題を起こし易く、実用的に優れた冷凍システム用潤滑油とは言えない。また、ポリオールエステルはエステル基を含有するため吸湿性が高く、加水分解も起こし易いため耐久性に問題がある。さらにパーフルオロポリエーテルはHFC系冷媒との低温での相溶性が不十分であり、また、非常に高価であるので実用的ではない。

【0008】また、フッ化アルカン系冷媒と同様に、代替冷媒としてジフルオロメチル-1,1,1-トリフルオロエチルエーテルなどの含フッ素エーテル系冷媒を使用する場合においても、パーフルオロポリエーテルや鉱油およびアルキルベンゼンは安定性や低吸湿性には優れたものの、含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が低温領域で不十分であり、潤滑油としては不適當である。

【0009】これに対し、特開平5-86382号公報および欧州特許第0638629A2号には、下記一般式〔2〕で表される含フッ素化合物が、幅広い温度範囲でHFC系冷媒および／または含フッ素エーテル系冷媒と相溶し、耐熱性、潤滑特性、耐久性等の物性が優れたものであり、単独または他のオイルと混合して、冷凍システム用潤滑油として使用する方法が開示されている。

【0010】 $R-(X R_f)_n$  [2]

〔ただし、XはOまたはS原子である。Rは炭素数6～60個のn価の芳香族基を示す。nは1～4の整数を表す。R<sub>f</sub>はフルオロカーボン基またはその部分置換体を表し、R<sub>f</sub>中の炭素原子の数は1～25の範囲であり、かつR<sub>f</sub>中のフッ素原子の数／炭素原子の数の比は0.6以上である。なお、nが2以上の場合には、一般式〔2〕で表される化合物は複数の種類のX R<sub>f</sub>基より構成されていてもよい。〕

【0011】一般に環境中に放出された化学物質は、環境中で安定であればあるほど、生物体に接触する確率が高くなるため、水圏、土壌圏、あるいは大気圏に生息する生物体に取り込まれて濃縮され、環境汚染物質となりうる可能性がある。したがって、一般式〔2〕で表される化合物についても、より環境への悪影響の少ないものを開発することが要求されている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、代替

addition, lubricating oil for refrigeration system where because the moisture absorption is large, decrease (It becomes problem with refrigerator or other sealed type refrigerator. ) or other problem of corrosion and volume specific resistance of the metal is easy to happen, in practical is superior you cannot say. In addition, because as for polyol ester because ester group is contained, the moisture absorption is high, hydrolysis derick up is easy there is a problem in durability. Furthermore perfluoropolyether compatibility with low temperature of HFC type coolant to be the unsatisfactory, in addition, because it is a expensive very, it is not a practical.

【0008】In addition, when in same way as fluoroalkane refrigerant, difluoromethyl-1,1,1-trifluoroethyl ether or other fluoroether refrigerant is used as replacement coolant in, perfluoropolyether and mineral oil and alkylbenzene although it is superior in stability and low moisture absorption, compatibility of fluoroether refrigerant being low temperature region, are unsatisfactory, are inadequate as lubricating oil.

【0009】Vis-a-vis this, fluorine containing compound which is displayed with below-mentioned General Formula [2], mixes with HFC type coolant and/or fluoroether refrigerant to Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-86382 disclosure and European Patent 0638629A2 number, with the broad temperature range, it is something where heat resistance, lubrication characteristic and durability or other property are superior, or mixes with other oil with alone, method which you use as lubricating oil for refrigeration system is disclosed.

【0010】 $R-(X R_f)_n$  [2]

(However, X is O or S atom. R carbon number 6 to 60 shows aromatic group of n-valence. n displays integer of 1 to 4. R<sub>f</sub> fluorocarbon group or displays that partial substitution body, number of carbon atoms in the R<sub>f</sub> is range of 1 to 25, at same time ratio of number of fluorine atoms / number of carbon atoms in the R<sub>f</sub> is 0.6 or greater. Furthermore, when n is 2 or more, compound which is displayed with General Formula [2] may be constituted from X R<sub>f</sub> group of the types of plural. )

【0011】There is a possibility where chemical substance which is discharged in environment generally is concentrated, if it is a stability in environment, because a certain extent, probability which contacts bioorganism becomes high, being taken in by bioorganism which inhabits in marine ecosystem, soil ecosystem or the atmosphere, can become environmental contaminant. Therefore, concerning compound which is displayed with General Formula [2], it is required that it develops those where adverse effect to environment is less.

【0012】

[Problems to be Solved by the Invention] Problem of this inven

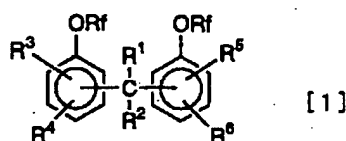
冷媒として有望なフッ化アルカン系冷媒や含フッ素エーテル系冷媒を用いた冷凍機用の潤滑油として優れた特性を示し、かつ生物濃縮性の低いものを提供することにある。

[0013]

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは環境毒性学の立場から、一般式〔2〕で表される各種化合物の構造と生物濃縮性の相関について検討し、生物濃縮性が低く、冷凍機用潤滑油としての要求性能を満足する化合物を開発するべく鋭意検討した。その結果、一般式〔2〕で表される化合物のうちで、一般式〔1〕で表される化合物が生物濃縮性試験で低い生物濃縮性を示し、かつ代替冷媒として有望なフッ化アルカン系冷媒や含フッ素エーテル系冷媒を用いた冷凍機用の潤滑油として優れた特性を示すものであることを見出した。すなわち、本発明は、下記一般式〔1〕で表される含フッ素化合物、及び該化合物を含有することを特徴とする潤滑油組成物、を提供する。

[0014]

〔化2〕



〔ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ炭素原子の数1～6の炭化水素基を表す。また、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれ水素原子またはアルキル基、アリール基、アラールキル基より選ばれる炭素原子の数1～10の炭化水素基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 中の炭素原子数の合計は6～36個の範囲である。さらに、 $Rf$ はフッ素原子含有のフルオロカーボン基、またはその部分置換体を示し、 $Rf$ 中の炭素原子の数は1～25の範囲であり、かつ、 $Rf$ 中のフッ素原子の数／炭素原子の数の比は0.6～3.0の範囲である。〕

また、本発明はフッ化アルカン系冷媒および／または含フッ素エーテル系冷媒、および式〔1〕で表される含フッ素化合物を含む潤滑油とからなる冷媒組成物、を提供

tion as replacement coolant shows characteristic which is superior as promising fluoroalkane refrigerant and lubricating oil for refrigerator which uses the fluoroether refrigerant, it is to offer those where at same time bioconcentration behavior is low.

[0013]

[Means to Solve the Problems] Then, it examines these inventors from standpoint of environment toxicity study, concerning the structure of various compound which are displayed with General Formula [2] and the correlation of bioconcentration behavior, in order that compound where bioconcentration behavior is low, satisfies required performance as lubricating oil for refrigerator is developed diligent investigation it did. As a result, among compound which are displayed with General Formula [2], the compound which is displayed with General Formula [1] being bioconcentration test, low bioconcentration behavior was shown, at same time as replacement coolant fact that it is something which shows characteristic which is superior as promising fluoroalkane refrigerant and the lubricating oil for refrigerator which uses fluoroether refrigerant was discovered. lubricating oil composition which designates that fluorine containing compound, and said compound which are displayed with below-mentioned General Formula [1] are contained as a feature, it offers namely, this invention.

[0014]

[Chemical Formula 2]

[However,  $R^1$  and  $R^2$  display hydrocarbon group of respective number of carbon atoms 1 to 6. In addition,  $R^3$  and  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  respective hydrogen atom or alkyl group, are hydrocarbon group of number of carbon atoms 1 to 10 which is chosen from aryl group and the alkyl group, total of number of carbon atoms in  $R^3$  and  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  is range of 6 to 36. Furthermore,  $Rf$  shows fluorocarbon group, or that partial substitution body of the fluorine atom-containing, number of carbon atoms in  $Rf$  is range of 1 to 25, at same time, ratio of number of fluorine atoms / number of carbon atoms in  $Rf$  is range of 0.6 to 3.0.]

In addition, coolant composition which consists of lubricating oil which includes the fluorine containing compound which is displayed with fluoroalkane refrigerant and/or fluoroether

する。

[0015] 以下に、本発明をさらに詳しく説明する。一般式 [1] 中の  $R^1$ 、 $R^2$  としては、炭素原子の数 1 ~ 6 の炭化水素基であり、好ましくは炭素原子の数 1 ~ 6 のアルキル基、特に好ましくは炭素原子の数 1 ~ 4 のアルキル基である。 $R^1$ 、 $R^2$  が炭素数が 7 以上の場合には原料入手が困難になるという問題がある。さらに、一般式 [1] 中、 $R^1$ 、 $R^2$  は同じでも、異なってもよいが、原料の入手しやすさの点から、 $R^1$ 、 $R^2$  のどちらか一方はメチル基であることが望ましい。また、 $R^1$  と  $R^2$  は連結して 5 ~ 8 員環の環状構造を形成していてもよい。

[0016] 一般式 [1] 中の  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  としては、それぞれ水素原子またはアルキル基、アリール基、アラールキル基より選ばれる炭素原子の数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、好ましくは、水素原子または炭素原子の数 2 ~ 10 の、さらに好ましくは炭素原子の数 2 ~ 8 の、特に好ましくは炭素原子の数 3 ~ 6 のアルキル基である。さらに  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  中の炭素原子数の合計は 6 ~ 36 個の範囲、好ましくは 6 ~ 24 個の範囲、さらに好ましくは 8 ~ 18 個の範囲である。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  中の炭素原子数の合計が 37 個以上の場合には、フッ化アルカン系冷媒あるいは含フッ素エーテル系冷媒との相溶性が低下したり、また、原料の入手が困難になる。

[0017] 該炭化水素基  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  には、置換基を含んでもよく、その例としては、フッ素、塩素等のハロゲン原子、水酸基、チオール基、アルコキシ基、ニトリル基、ニトロ基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カルボキシル基、スルホニル基、スルフィニル基、アミノ基、アミド基、ホスフィン基、亜リン酸エステル基、トリアゾール基、テトラゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基等の各種含酸素、含窒素、含リン原子、含イオウ原子の極性基を挙げることができる。その中でも、特に、フッ素原子およびエーテル基の場合に高い安定性を示すので望ましい。

[0018]  $R^1$ 、 $R^2$  の具体例としては、以下のものが例示される。

refrigerant, and Formula [1], it offers the this invention.

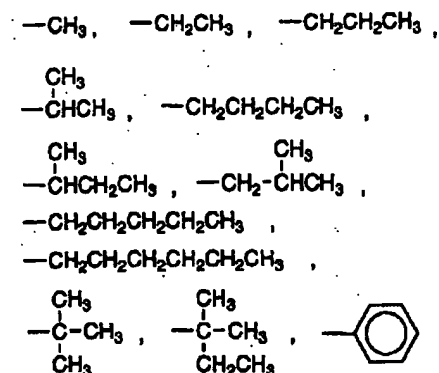
[0015] Below, this invention is explained furthermore in detail.  $R^1$  in General Formula [1], as  $R^2$ , it is a hydrocarbon group of number of carbon atoms 1 to 6, the alkyl group of preferably number of carbon atoms 1 to 6, is a alkyl group of particularly preferably number of carbon atoms 1 to 4. When  $R^1$  and  $R^2$  carbon number is 7 or greater, as for there is a problem that starting material acquisition becomes difficult. Furthermore, in General Formula [1],  $R^1$  and  $R^2$  may differ being the same, but from point of ease of acquisition of starting material, either one of the  $R^1$  and  $R^2$  as for one side it is desirable to be a methyl group. In addition,  $R^1$  and  $R^2$  connecting, may form ring structure of 5 to 8-member ring.

[0016]  $R^3$  and  $R^4$  in General Formula [1], as  $R^5$  and  $R^6$ , respectively hydrogen atom or alkyl group, it is a hydrocarbon group of number of carbon atoms 1 to 10 which is chosen from aryl group, and the aralkyl group preferably, is hydrogen atom or number of carbon atoms 2 to 10, furthermore, a alkyl group of particularly preferably number of carbon atoms 3 to 6 of preferably number of carbon atoms 2 to 8. Furthermore total of number of carbon atoms in  $R^3$  and  $R^4$ ,  $R^5$  and the  $R^6$  range of 6 to 36 and range of preferably 6 to 24, furthermore preferably 8 to 18 is range. When total of number of carbon atoms in  $R^3$  and  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$  is the 37 or more, compatibility of fluoroalkane refrigerant or fluoroether refrigerant decreases, in addition, becomes difficultly available of starting material.

[0017] Said hydrocarbon group  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$ ,  $R^5$ , It is possible to include substituent to  $R^6$ , as example, the fluorine, chlorine or other halogen atom, hydroxy group, thiol group, alkoxy group, nitrile group, the nitro group, ether group, ester group, carbonyl group, carboxyl group, sulfonyl group, the sulfinyl group, amino group, amide group, phosphine group and phosphite ester basis, triazole group, the tetrazole group, thiazole radical and thiadiazole group or other various oxygen containing, polar group of nitrogen-containing, the phosphorus-containing atom and sulfur-containing atom it can list. Because even among those, especially, high stability is shown in case of fluorine atom and ether group, it is desirable.

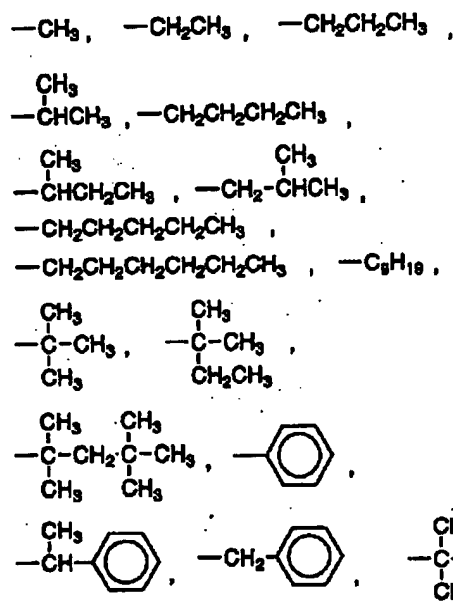
[0018] As embodiment of  $R^1$  and  $R^2$ , those below are illustrated.

## 【化 3】



【0019】また、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>の具体例としては、以下の炭化水素基が例示される。

## 【化 4】



【0020】さらに、以下に一般式〔1〕の化合物の具体例を示すが、ここに示す化合物の例は各種の合成方法で得られる一般式〔1〕の化合物中の一部を例示したものであってこれに限定されるものではない。

## [Chemical Formula 3]

[0019] In addition, hydrocarbon group below is illustrated as embodiment of the R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> and R<sup>6</sup>.

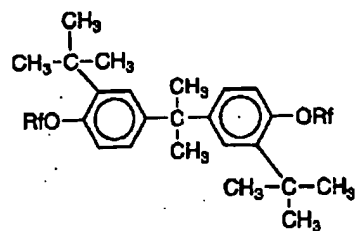
## [Chemical Formula 4]

[0020] Furthermore, embodiment of compound of General Formula [1] is shown below the, but example of compound which is shown here being something which illustrated portion in compound of General Formula [1] which is acquired with various synthetic method, is not something which is limited in this.



【化 5】

[Chemical Formula 5]

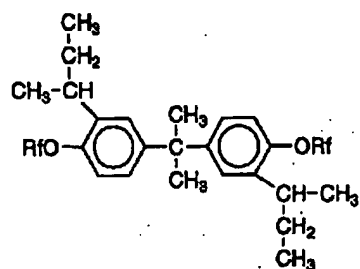


【0021】

[0021]

【化 6】

[Chemical Formula 6]

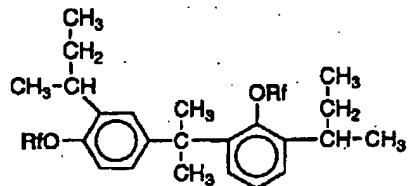


【0022】

[0022]

【化 7】

[Chemical Formula 7]

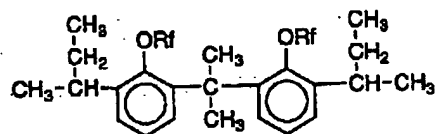


【0023】

[0023]

【化 8】

[Chemical Formula 8]

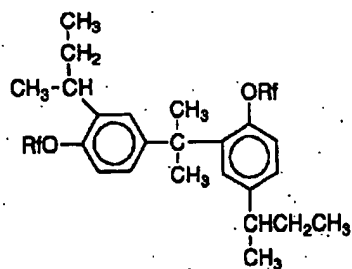


【0024】

[0024]

【化 9】

[Chemical Formula 9]

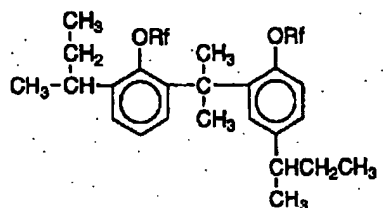


【 0 0 2 5 】

[0025]

【化 1 0】

[Chemical Formula 10]

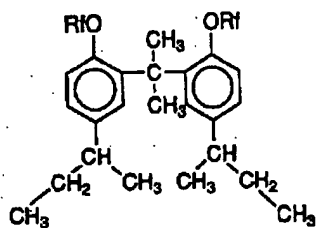


【 0 0 2 6 】

[0026]

【化 1 1】

[Chemical Formula 11]

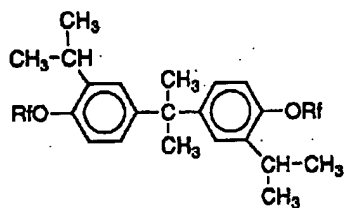


【 0 0 2 7 】

[0027]

【化 1 2】

[Chemical Formula 12]

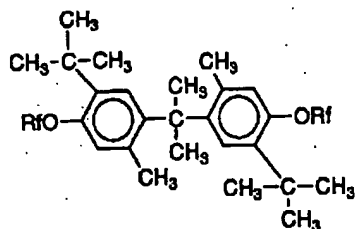


【 0 0 2 8 】

[0028]

【化 13】

[Chemical Formula 13]

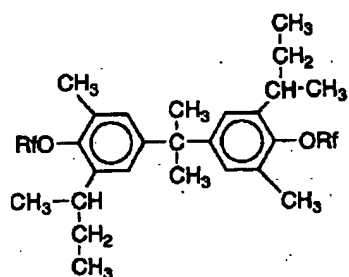


【0029】

[0029]

【化 14】

[Chemical Formula 14]

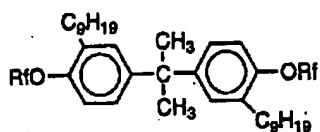


【0030】

[0030]

【化 15】

[Chemical Formula 15]

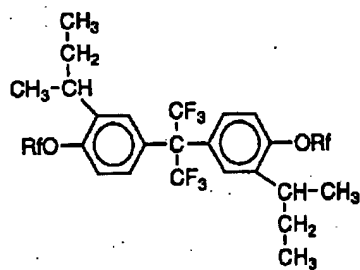


【0031】

[0031]

【化 16】

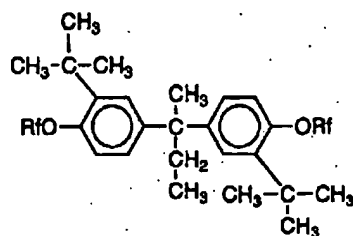
[Chemical Formula 16]



【0032】

[0032]

【化17】



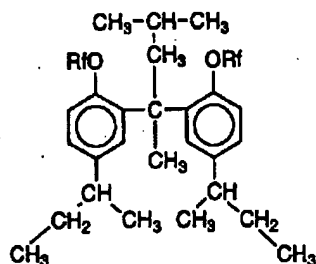
[Chemical Formula 17]

【0033】

[0033]

【化18】

[Chemical Formula 18]

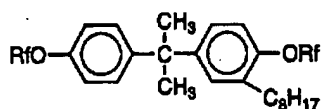


【0034】

[0034]

【化19】

[Chemical Formula 19]

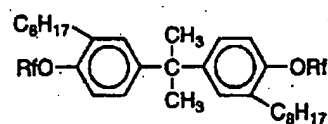


【0035】

[0035]

【化20】

[Chemical Formula 20]



【0036】一般式[1]中のRfとしては、一般式[1]において、Rfはフルオロカーボン基、またはその部分置換体を表し、Rf中の炭素原子の数は1~25個の範囲である。該フルオロカーボン基とは、各種の炭化水素基の水素原子の1部あるいは全部がフッ素原子で置換された構造の基を意味している。その例としては、飽和構造を有するフルオロアルキル基、不飽和構造を有するフルオロアルケニル基、芳香核を有するフルオロアリール基、フルオロアルキルアリール基、フルオロアルキル基等が挙げられるが、特にフルオロアルキル基及び

[0036] As Rf in General Formula [1], Rf displays fluorocarbon group or that partial substitution body in General Formula [1], number of carbon atoms in Rf 1 to 25 is range. said fluorocarbon group, basis of structure where 1 part or all of the hydrogen atom of various hydrocarbon group is substituted with fluorine atom is meant. As example, you can list fluoroalkyl group, possess unsaturated structure fluoroalkenyl group, possess aromatic nucleus fluoroalkyl group, fluoroalkyl aryl group and fluoroalkyl group etc which, possess saturated structure, but especially fluoroalkyl group and fluoroalkenyl

フルオロアルケニル基は合成が容易であり、有用である。またRfとしてはフルオロカーボン基の主鎖中にエーテル結合を含んでも良い。Rfにエーテル結合を含む場合には、エーテル結合の数は好ましくは1～7個の範囲、特に好ましくは1～3個の範囲である。さらにRfとしては当該フルオロカーボン基、またはそのエーテル誘導体がさらに他の置換基により、置換されたものであっても良い。Rfにフッ素原子およびエーテル結合以外の置換基を含む場合には、当該置換基の数は、通常は1～4個の範囲、好ましくは1～2個、特に好ましくは1個である。

【0037】Rfの置換基としては、冷凍機の使用条件下で安定なものであれば、特にそれ以上の制限はないが、例えば以下の置換基を有するものが挙げられる。

(i) フッ素原子以外のハロゲン原子。即ち、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であるが特に好ましくは塩素原子である。

(ii) 水酸基、アミノ基、チオール基から選ばれる活性水素基。(ただし、ハロゲン原子が結合した炭素原子に活性水素基が結合した構造はとらない。)

(iii) チオアルコキシ基、アルキル置換アミノ基、およびアシル基、アシロキシ基、カルボアルコキシ基、ニトリル基、アミド基、イミド基等の有機酸誘導体から選ばれる炭素数10個以内、好ましくは6個以内、特に好ましくは3個以内の置換基。当該置換基中にはフッ素原子を含んでいてもよい。

【0038】[Rf中の上記(i)～(iii)の置換基の数] / [Rf中のフッ素原子と水素原子の総数]の比は、1.5以下、好ましくは1.0以下である。なお、上記のフルオロカーボン基の置換体の中では特にエーテル結合含有フッ素化炭化水素基と、塩素原子含有フッ素化炭化水素基が合成が容易でかつ良好な安定性を示すので好ましい。

【0039】[Rf中のフッ素原子の数] / [炭素原子の数]の比は、特に臨界的な範囲があるわけではなく広範な比が使用可能であるが通常は0.2以上3以下、好ましくは0.6以上3以下、さらに好ましくは1以上3以下、特に好ましくは1.5以上3以下のものが使用される。この比が低すぎる場合には、一般式[1]の化合物の流動点が高くなるので好ましくない。

【0040】Rfの炭素数としては、通常は1～25個、好ましくは1～10個、特に好ましくは1～3個の範囲が使用される。Rf中の炭素数が25より多くなると

group synthesis are easy, are useful. In addition it is good including ether bond in main chain of fluorocarbon groups as Rf. When ether bond is included in Rf, quantity of ether bond is range of preferably 1 to 7 and range of particularly preferably 1 to 3. Furthermore this said fluorocarbon group or ether derivative it is good being something which is substituted furthermore by other substituent, as Rf. When substituent other than fluorine atom and ether bond is included in the Rf, this said number of substituents, range of 1 to 4, is preferably 1 to 2 and the particularly preferably 1 usually.

[0037] As substituent of Rf, if stability it is a thing under use condition of refrigerator, there is not restriction above especially that. You can list those which possess substituent below for example.

(I) Halogen atom other than fluorine atom. Namely, it is a chlorine atom, a bromine atom and a iodine atom, but it is a particularly preferably chlorine atom.

(ii) Active hydrogen group which is chosen from hydroxy group, amino group and thiol group. (However, you do not take construction which active hydrogen group connects to the carbon atom which halogen atom connects.)

(iii) Carbon number 10 which is chosen from thioalkoxy group, alkyl substituted amino group, and acyl group, the acyloxy group, carboalkoxy group, nitrile group, amide group and imido group or other organic acid derivative substituent within, within preferably 6 and within particularly preferably 3. It is possible to include fluorine atom in this said substituent.

[0038] [number of substituents of above-mentioned (i) to (iii) in Rf] / Ratio of [fluorine atom in Rf and total number of hydrogen atom], is 1.5 or less and preferably 1.0 or below. Furthermore, in substituted compound of above-mentioned fluorocarbon group the especially ether bond-containing fluorohydrocarbon group and chlorine atom-containing fluorohydrocarbon group synthesis being easy, and because the satisfactory stability is shown, it is desirable.

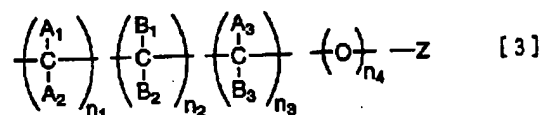
[0039] [Number of fluorine atoms in Rf] / As for ratio of [number of carbon atoms], it is not case that it is especially critical range and broad ratio is usable, but usually 0.2 or more 3 or less and the preferably 0.6 or greater 3 or less, furthermore things such as preferably 1 or more 3 or less and particularly preferably 1.5 or greater 3 or less is used. When this ratio is too low, because pour point of compound of the General Formula [1] becomes high, it is not desirable.

[0040] As carbon number of Rf, usually 1 to 25, preferably 1 to 10, range of particularly preferably 1 to 3 is used. When carbon number in Rf becomes more than 25, procurement or

、原料の入手あるいは合成が困難となるし、また、合成精製が煩雑になったり、粘度が高くなりすぎるという問題も起こるので好ましくない。Rfの構造としては上記要件を満たしていれば、特にそれ以上の制限はなく、一般式〔3〕によりその構造の代表例を示すが、この構造に制限されるわけではない。

[0041]

[化21]



〔ただし、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>はフッ素原子又は炭素数1～6個、好ましくは1～3個のフッ素化アルキル基、特に好ましくは、フッ素又は-CF<sub>3</sub>である。B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>は水素原子又は炭素数1～6個、好ましくは1～3個のアルキル基、特に好ましくは水素原子または-CH<sub>3</sub>である。Zは水素原子またはフッ素原子である。n<sub>1</sub>は0～25、好ましくは1～20の整数、n<sub>2</sub>は0～10の整数、n<sub>3</sub>は0～10の整数、n<sub>4</sub>は0～7の整数である。ただし、(n<sub>1</sub> + n<sub>3</sub>)がゼロであることはない。〕

〔0042〕一般式〔3〕においてn<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>が2以上の整数の場合には各々が同一または異なる構造をとっても良い。一般式〔3〕において、それぞれの(CA<sub>1</sub>A<sub>2</sub>)、(CB<sub>1</sub>B<sub>2</sub>)、(CA<sub>3</sub>B<sub>3</sub>)の各ユニットは、各々複数の構造をとっても良いし、ランダムに配列しても良く、さらには各々が二重結合で連結していても良いし、脂環式または芳香族の環状構造を形成しても良い。

〔0043〕なお、下記のユニット同士が連結することではなく、また、下記のユニットが一般式〔3〕の末端でZのとなりに位置することはない。

- (O) -

また、Rfとしては一般式〔3〕の構造のフッ素原子又は水素原子の1部が、1～4個の範囲内で、好ましくは1個が、前述のフッ素原子以外のハロゲン原子、活性水素基および炭素数10個以内の置換基から選ばれる少なくとも1個の置換基で置換された構造でも良い。

〔0044〕一般式〔1〕におけるRfとしては、原料入手の容易さおよび化合物の安定性の点から、炭素数1

synthesis of starting material becomes difficult and, in addition, synthesis refining becomes troublesome, because also problem that happens, viscosity becomes too high, it is not desirable. If above-mentioned requisite is filled up as structure of Rf, there is no restriction above especially that, it shows representative example of the structure with General Formula [3], but it is not case that it is restricted to this structure.

[0041]

[Chemical Formula 21]

[However, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> and A<sub>3</sub> fluorinated alkyl group of fluorine atom or the carbon number 1 to 6 and preferably 1 to 3, are particularly preferably, fluorine or -CF<sub>3</sub>. B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> and B<sub>3</sub> alkyl group of hydrogen atom or carbon number 1 to 6 and preferably 1 to 3, are particularly preferably hydrogen atom or -CH<sub>3</sub>. Z is hydrogen atom or fluorine atom. As for n<sub>1</sub> integer of 0 to 25 and preferably 1 to 20, as for n<sub>2</sub> integer of 0 to 10, as for n<sub>3</sub> integer of 0 to 10, as for n<sub>4</sub> it is an integer of 0 to 7. However, there are not times when (n<sub>1</sub> + n<sub>3</sub>) is zero.]

[0042] When n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> and n<sub>3</sub> are integer of 2 or more in the General Formula [3], each is good taking identical or different structure. In General Formula [3], each unit of respective (CA<sub>1</sub>A<sub>2</sub>), (CB<sub>1</sub>B<sub>2</sub>), (CA<sub>3</sub>B<sub>3</sub>), it is good taking structure of each plural and, it is good arranging to random, furthermore each is good being connected with double bond and, it is good forming ring structure of alicyclic or aromatic.

[0043] Furthermore, there are not times when below-mentioned unit connects, in addition, below-mentioned unit is not an end of the General Formula [3] and times when it is position of appearance of Z.

- (O) -

In addition, fluorine atom of structure of General Formula [3] or 1 part of the hydrogen atom, inside range of 1 to 4, preferably 1, halogen atom other than the aforementioned fluorine atom, active hydrogen group and carbon number 10 is good even with the structure which is substituted with substituent of at least one which is chosen from substituent within as Rf.

[0044] From point of stability of ease of obtaining raw materials and compound, fluoroalkyl group of the carbon number 1 to

～3個のフルオロアルキル基、 $-\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFClH}$ 、 $-\text{CF}=\text{CFCl}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHFO}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_m\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 〔但し、 $m$ は0～6の整数〕が特に好ましく、この中でも $-\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHFCF}_3$ 、 $-\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHClF}$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFCl}_2$ がさらに好ましい。

【0045】以下に、本発明に使用される一般式〔1〕で表される化合物中のR<sup>f</sup>の例を示すが、ここに示すR<sup>f</sup>の例は各種の合成方法で得られる一般式〔1〕の化合物中のR<sup>f</sup>の一部を例示したものであってこれに限定されるものではない。

【化 2 2】

$$\begin{aligned}
 &\text{CF}_3\text{—}, \quad \text{CF}_3\text{CH}_2\text{—}, \quad \text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}, \\
 &\text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_2\text{—}, \quad \text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_3\text{—}, \quad \text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_6\text{—}, \\
 &\text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_{10}\text{—}, \quad \text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_2\text{CH}_2\text{—}, \\
 &\text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_4\text{CH}_2\text{—}, \quad \text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}, \\
 &\text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_8\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}, \\
 &\text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_3\text{CH}_2\text{—}, \quad \text{F—}\left(\text{CF}_2\right)_{10}\text{CH}_2\text{—}, \\
 &\text{HCF}_2\text{—}, \quad \text{HCF}_2\text{CH}_2\text{—}, \quad \text{HCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}, \\
 &\text{CF}_3\text{CHF—}, \quad \text{CH}_3\text{CF}_2\text{—}, \quad \text{CH}_2\text{FCF}_2\text{—}, \\
 &\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{—}, \quad \text{CH}_2\text{F—}, \quad \text{CHF}_2\text{CH}_2\text{—}, \\
 &\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{—}, \quad \text{CH}_2\text{FCH}(\text{CH}_3)\text{—}, \quad \text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{—}, \\
 &\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{—}, \quad \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCF}_2\text{—}, \quad (\text{CF}_3)_2\text{CH—}
 \end{aligned}$$

【0046】

【化 2 3】

$$\begin{aligned} & \text{CF}_2=\text{CF}-, \text{CF}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)-, \text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}-, \\ & \text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}-, (\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}-, \text{C}_6\text{F}_{11}-, \\ & \text{C}_9\text{F}_{17}-, \text{C}_{12}\text{F}_{23}-, \text{C}_{15}\text{F}_{29}-, \text{C}_{10}\text{F}_{19}-, \\ & \text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_2)-, \text{C}_6\text{F}_{12}\text{H}-, \text{C}_9\text{F}_{18}\text{H}-, \\ & \text{C}_4\text{F}_8\text{H}-, \text{C}_{10}\text{F}_{20}\text{H}- \end{aligned}$$

【0047】

3, - CF= CFC F3, - C F2 CFC I1, - CF= CFC I, - C F2 CFC I2 and - C F2 CHF O(C3 F6 O)m C F2 C F2 CF3 [However, as for integer of 0 to 6] especially are desirable as Rf in General Formula [1], even among these the - CHF 2, - C F2 CHF 2, - C F2 CHF CF3, - CF= CFC F3 and - C F2 CHC I1, - C F2 CFC I2 furthermore are desirable.

[0045] Example of Rf in compound which is displayed with General Formula [1] which is used for this invention below, is shown, but example of Rf which is shown here being something which illustrated portion of the Rf in compound of General Formula [1] which is acquired with various synthetic method, is not something which is limited in this.

[Chemical Formula 22]

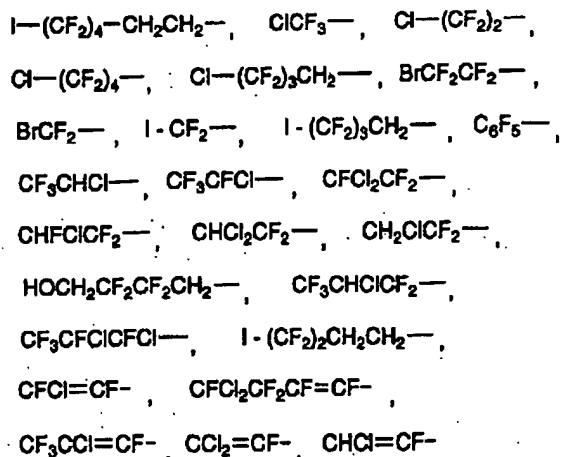
## [0046]

[Chemical Formula 23]

## [0047]

【化 2 4】

[Chemical Formula 24]

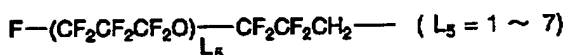
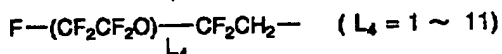
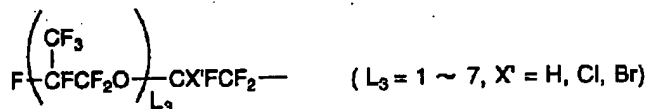
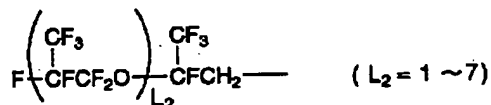


【0048】

[0048]

【化 2 5】

[Chemical Formula 25]



(RFは炭素数1～16のフルオロカーボン基を表す。)



【0049】本発明に使用される一般式〔1〕の化合物は、多様な方法で合成することができる。合成方法としては、例えば、特開平5-86382号公報に例示されているような反応によって合成することが可能であるが、これ以外の方法で合成することも可能であり、したがって、一般式〔1〕で表される化合物の合成法はこれらの方法に限定されるものではない。また、本発明に使用される冷凍機用潤滑油は、一般式〔1〕の構造をとっていればよく、製造法によって何ら限定されるものではない。以上のように、本発明の一般式〔1〕の化合物は

[0049] It can synthesize compound of General Formula [1] which is used for this invention, with diverse method. As synthetic method, it is possible to synthesize with kind of reaction which is illustrated to for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-86382 disclosure, but also it is possible, to synthesize with method other than this, therefore, synthetic method of the compound which is displayed with General Formula [1] is not something which is limited in these method. In addition, it is not something if lubricating oil for refrigerator which is used for this invention had been supposed to have



各種の方法で製造されるが、さらに、蒸留、抽出、吸着等の処理により、精製することが可能である。

【0050】潤滑油として使用する場合には、一般式〔1〕で表される化合物は、単独で、または、複数の種類を混合して使用することができる。さらに、一般式〔1〕で表される化合物は他の化合物と混合して使用することができる。

【0051】一般式〔1〕で表される化合物と混合される他の化合物としては、様々な化合物が使用可能であるが、例えば、パーフルオロポリエーテル、カルボキシル基、カルボキシレート基、アミド基、ケトン基やエステル基等のカルボニル含有基、ヒドロキシル基、アミノ基、イミド基、エーテル基、ベンゾイミダゾール基、亜リン酸エステル基、ホスフィン基、ニトリル基、ホスファトリアジン基あるいはトリアジン基等の極性置換基を含むパーフルオロポリエーテル、クロロフルオロカーボン系オイル、フッ素化シリコンオイル、特開平5-86382号公報の請求項1に記載の含フッ素芳香族化合物等のフッ素原子含有オイル、パラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、オレフィン（共）重合体、アルキルベンゼンやアルキルナフタレンに代表される芳香族炭化水素系オイル等の各種炭化水素系オイル、アルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等のフェニルエーテル型合成油、ポリアルキレングリコール系オイル、ポリアルキルビニルエーテルオリゴマー、エステル系オイル、カーボネート系オイル、シリコンオイル等のフッ素原子非含有オイルが挙げられ、これらの中から、一般式〔1〕で表される化合物との相溶性や得られる潤滑油組成物の粘度、冷媒との相溶性、あるいは潤滑特性等を考慮して適当な種類のものが選択される。混合オイル中の一般式〔1〕で表される化合物の割合は1～100重量%の範囲、好ましくは10～100重量%の範囲、特に好ましくは20～100重量%の範囲である。

【0052】一般式〔1〕で表される化合物を複数の種類混合して、または、他の化合物と混合して、フッ化アルカン系冷媒あるいは含フッ素エーテル系冷媒を含有する冷媒を使用した潤滑油として使用する場合には、混合オイルの粘度としては、通常40℃における動粘度が2～500cStの範囲のもの、好ましくは3～300cStの範囲のもの、さらに好ましくは5～170cStの範囲のもの、特に好ましくは10～150cStの範囲のものが使用される。あるいは、100℃における動粘度が通常は0.5～100cStの範囲のもの、好ましくは1～50cStの範囲のもの、特に好ましくは2～30cStの範囲のものが使用される。粘度があまり

taken construction of the General Formula [1], by production method is limited. Like above, compound of General Formula [1] of this invention is produced with various method, but, it is possible to refine furthermore, with distillation, extraction and adsorption or other treatment.

[0050] When you use, as lubricating oil with alone, or, mixing types of the plural, you can use compound which is displayed with General Formula [1]. Furthermore, mixing with other compound, you can use compound which is displayed with General Formula [1].

[0051] Compound which is displayed with General Formula [1] is mixed as other compound which, Various compound are usable, but, for example perfluoropolyether, carboxyl group, carboxylate group, amide group, ketone group and ester group or other carbonyl-containing group, hydroxyl group, amino group, imido group, ether group, benzimidazole group, phosphite ester basis, phosphine group, nitrile group, phosphotriazine group or triazine group or other polar substituent is contained perfluoropolyether, chlorofluorocarbon type oil, fluorination silicone oil, It stated in Claim 1 of Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-86382 disclosure fluorine containing aromatic compound or other fluorine atom-containing oil, paraffin type mineral oil, naphthene type mineral oil, olefin (co)polymer, aromatic hydrocarbon-based oil or other various hydrocarbon oil which are represented in alkylbenzene and the alkyl naphthalene, alkyl diphenylether, polyphenyl ether or other phenyl ether type synthetic oil and polyalkylene glycol oil, polyalkyl vinyl ether oligomer, ester type oil and carbonate oil, you can list silicone oil or other fluorine atom-free oil, from midst of these, the compatibility of compound which is displayed with General Formula [1] and viscosity of lubricating oil composition which is acquired, compatibility or lubrication characteristic etc of the refrigerant is considered and those of suitable types are selected. Ratio of compound which is displayed with General Formula [1] in blended oil is range of 1 to 100 weight %, range of preferably 10 to 100 weight % and range of particularly preferably 20 to 100 weight %.

[0052] Types of plural mixing compound which is displayed with the General Formula [1], or, mixing with other compound, when you use, as lubricating oil which uses refrigerant which contains fluoroalkane refrigerant or fluoroether refrigerant as the viscosity of blended oil, kinematic viscosity usually in 40℃ those of range of 2 to 500 cSt. Those of range of preferably 3 to 300 cSt. Furthermore those of range of preferably 5 to 170 cSt. Those of range of particularly preferably 10 to 150 cSt are used. Or, kinematic viscosity in 100℃ usually those of range of 0.5 to 100 cSt. Those of range of preferably 1 to 50 cSt. Those of range of particularly preferably 2 to 30 cSt are used. When viscosity

低すぎるとコンプレッサ部における十分な潤滑性が得られず、また、粘度があまり高すぎると、コンプレッサ部の回転トルクが高くなり、好ましくない。

【0053】本発明において、冷凍システムにおける冷媒全量／潤滑油全量の重量比は、通常は99／1～1／99の範囲、好ましくは95／5～10／90の範囲、特に好ましくは90／10～20／80の範囲である。また本発明の潤滑油組成物は必要に応じて、耐荷重添加剤（油性剤、極圧剤、耐摩耗剤）、ベンゾトリアゾールのような金属不活性化剤、さび止め剤、清浄分散剤、ヒンダードフェノールのような酸化防止剤、消泡剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、エポキシ系添加剤等の添加剤を加えることができる。

【0054】耐荷重添加剤の具体例としては、トリクレzilホスフェートやトリフェニルホスフェート等のリン系添加剤、ジフェニルジスルフィド等の硫黄系添加剤、クロロトリフルオロエチレン重合物等の塩素系添加剤、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクタノール等のフッ素系添加剤、オレイン酸、オレイルアルコール等の長鎖アルキル基と極性基を有する構造の添加剤（油性剤）、硫化オキシモリブデニウムホスホロジチオエート等の有機金属系添加剤等を挙げることができる。さらに、これらの耐荷重添加剤は、一種類のみを添加することもできるし、また、例えばトリクレzilホスフェートとオレイルアルコールとの組合せや、トリクレzilホスフェートとクロロトリフルオロエチレン重合物との組合せのように、複数の種類を組合せて添加してもよい。

【0055】また、本発明の一般式〔1〕で表される含フッ素化合物は、良好な安定性と潤滑性を示すので、単独であるいは混合油として、コンプレッサ油、圧延油、ギア油、トラクションドライブ油、エンジン油、グリース用ベースオイル、磁気記録材料用潤滑油等の潤滑油や作動油として有用である。また、それ以外の用途として、各種オイルの耐久性改良剤や潤滑性改良剤、ポリマー等の表面改質剤、離型剤、相容化剤や電気粘性流体や磁性流体用のベースオイルを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0056】さらに、本発明の一般式〔1〕で表される含フッ素化合物は、生物濃縮性試験において生物濃縮性が低いという実用上極めて有用な特徴をもつ。生物濃縮性が低い理由については詳細は不明であるが、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ のアルキル基により分子の体積が大きくなり、生体膜を通過しにくくなったためであると考えられる。

excessively is too low, sufficient lubricity in compressor part is not acquired, in addition, when viscosity excessively is too high, the torque of compressor part becomes high, is not desirable.

[0053] Regarding to this invention, weight ratio of coolant total amount / lubricating oil total amount in refrigeration system, is range of 99/1 to 1/99, range of preferably 95/5 to 10/90 and range of particularly preferably 90/10 to 20/80 usually. In addition lubricating oil composition of this invention according to need and load-resisting additive (oily additive, extreme-pressure additive and antiwear additive), can add the antioxidant, foam inhibitor, viscosity index improver, pour point depressant and epoxy additive or other additive like the metal inactivator, anti-rust agent, dispersant and hindered phenol like benzotriazole.

[0054] As embodiment of load-resisting additive, additive (oily additive) and sulfurized oxymolybdenum phosphorodithioate or other organometal additive etc of the structure which possesses tricresyl phosphate and triphenyl phosphate or other phosphorus type additive, biphenyl disulfide or other sulfur-based additive, chlorotrifluoroethylene polymer or other chlorine type additive, the 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctanol or other fluorine type additive, oleic acid, oleyl alcohol or other long chain alkyl group and polar group can be listed. Furthermore, these load-resisting additive can also add only one kind and, in addition, like combination with combination and tricresyl phosphate and chlorotrifluoroethylene polymer with the for example tricresyl phosphate and oleyl alcohol, it is possible to add combining types of the plural.

[0055] In addition, because fluorine containing compound which is displayed with General Formula [1] of this invention shows satisfactory stability and lubricity, it is useful as mixed oil, compressor oil, rolling oil, gear oil, traction drive oil, engine oil and base oil for grease, as magnetic recording material use lubricating oil or other lubricating oil and hydraulic oil with the alone. In addition but, base oil for durability modifier and lubricity modifier, polymer or other surface improvement agent, the mold release, compatibilizer and electroviscous fluid and magnetic fluid of various oil can be listed as application other than that, it is not something which is limited in these.

[0056] Furthermore, fluorine containing compound which is displayed with General Formula [1] of this invention in regard to utility that has quite useful feature bioconcentration behavior is low in bioconcentration test. As for details it is unclear concerning reason where bioconcentration behavior is low volume of molecule becomes large, but depending upon alkyl group of  $R^3$  and  $R^4$ ,  $R^5$  and  $R^6$ , it is thought that is, because

[0057]

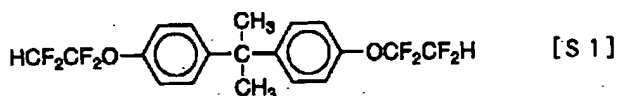
【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

(参考反応例1) 水酸化カリウム6.2gをメタノール200mlに溶解した。これに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下「ビスフェノールA」と略記する。)12.7gを含むメタノール溶液200mlを徐々に加え、室温で約1時間攪拌した。反応後、メタノールを乾燥除去するとビスフェノールAのカリウムアルコキシドが18.9g得られた。このカリウムアルコキシド18.9gとビスフェノールA56.0gをジメチルスルホキシド200mlに溶解させ、500ml容量のマイクロポンプに入れた。

【0058】系内を脱気後、不活性ガスN<sub>2</sub>で常圧に戻した。反応容器をオイルバスで60℃に加温し、テトラフルオロエチレンを導入し反応を開始した。系内圧(ゲージ圧)が2~3kg/cm<sup>2</sup>に保たれるようにテトラフルオロエチレンを供給し、約5時間反応させた。反応後の容器を多量の水にあげ、分離した反応生成物に1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(以下「R-113」と略記する。)を500ml加えた。R-113層を蒸留水で2回洗浄後、乾燥し、溶媒を除去することにより無色透明のオイル([S1]を90.1wt%含有)113gを得た。

【0059】単蒸留後(b.p.=160℃(0.20mmHg))、シリカゲルカラムを用いて分離処理を施し、化合物[S1]を単離した。赤外線吸収スペクトル分析、質量分析[m/e=428(M<sup>+</sup>)、413(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)]より、この化合物[S1]が以下に示す構造を有する化合物であることを確認した。

[化26]



【0060】(参考反応例2) ビスフェノールAの代わりに、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いる以外は、参考反応例1と全く同様にして、化合物[S2]を得た。(収率82%) 赤外線吸収スペクトル分析、質量分析(m/e=484(M<sup>+</sup>))よりこの化合物[S2]が以下の構造を有す

it becomes difficult to pass biomembrane.

[0057]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained concretely below, with Working Example, but range of this invention is not something which is limited by these Working Example.

(Reference reaction example 1) Potassium hydroxide 6.2g was melted in methanol 200 ml. It added methanol solution 200 ml which includes 2,2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (Below "bisphenol A" with you briefly describe.) 12.7g in this, gradually, approximately 1 hour agitated with room temperature. After reacting, when it dries removes methanol potassium alkoxide of bisphenol A acquired 18.9g. Melting this potassium alkoxide 18.9g and bisphenol A 56.0g in dimethyl sulfoxide 200 ml, you inserted in the micro gas cylinder of 500 ml capacity.

[0058] Inside of system after outgassing, was reset to ambient pressure with inert gas N<sub>2</sub>. reactor was heated to 60℃ with oil bath, tetrafluoroethylene was introduced and reaction was started. As internal system pressure (gauge pressure) is maintained at 2 to 3 kg/cm<sup>2</sup>, it supplied tetrafluoroethylene, approximately 5 hours reacted. container after reacting was opened to water of large amount, the 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane (Below "R-113" with you briefly describe.) 500 ml was added to reaction product which is separated. R-113 layers after twice washing, was dried with distilled water, oil ([S1] 90.1 wt% content) 113g of colorless and transparent was acquired by removing solvent.

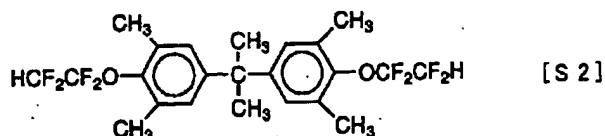
[0059] Separation was administered after (b.p.=160℃(0.20 mmHg)) single distillation, making use of the silica gel column, compound [S1] was isolated. infrared absorption spectrometry and mass analysis [m/e=428(M<sup>+</sup>) and 413(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)] from, you verified that it is a compound which possesses construction which this compound [S1] shows below.

[Chemical Formula 26]

[0060] (Reference reaction example 2) Other than using 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) propane in place of the bisphenol A, compound [S2] was acquired completely to similar to reference reaction example 1. (yield 82%) infrared absorption spectrometry and mass analysis (you verified that it is a compound where this compound [S2] has structure below

る化合物であることを確認した。

## 【化 27】

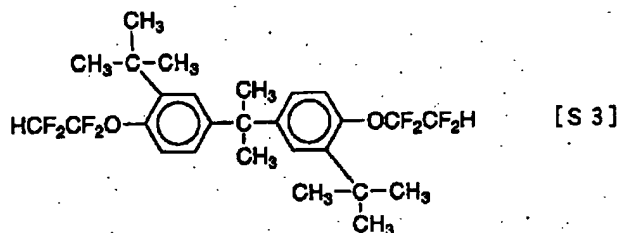


【0061】(実施例1) 4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス [2 - (1, 1-ジメチルエチル) フェノール] 800 g と水酸化カリウム 53 g をジメチルスルホキシド 1 リットルに溶解させ、この溶液を 5 リットルのオートクレーブに入れ、次にオートクレーブ内を窒素で置換した後、60 °C に加熱し撹拌した。さらに、テトラフルオロエチレンを圧入し反応を行った。反応中テトラフルオロエチレンの圧が 3 ~ 4 kg / cm<sup>2</sup> (ゲージ圧) となるように保った。反応は約 2 時間 10 分で終了した。反応液を取り出し、ロータリーエバポレーターでジメチルスルホキシドを留去した後に、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオロエタン (以下、R-113 と略記する。) 1.5 L を加え、1.5 L の蒸留水で 3 回洗浄した。R-113 をエバポレーターにて留去後、減圧蒸留を行い、化合物 [S 3] を 1075 g 得た。(収率 85 %)

化合物 [S 3] の構造は、赤外線吸収スペクトル分析 (図 1)、及び質量分析 ( $m/e = 540 (M^+)$ ) により以下に示すものであることを確認した。

## 【0062】

## 【化 28】



【0063】(実施例2) 4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス [2 - (1, 1-ジメチルエチル) フェノール] のかわりに、4, 4' - (1-メチルエチリデン) ビス [2 - (1-メチルプロピル) フェノール] を使用する以外は実施例 1 と同様にして、化合物 [S 4] を 1110 g 得た。(収率 88 %)

化合物 [S 4] の構造は、赤外線吸収スペクトル分析 (図 2)、及び質量分析 ( $m/e = 540 (M^+)$ ) によ

from  $m/e = 484 (M^+)$ .

## [Chemical Formula 27]

[0061] (Working Example 1) Melting 4, 4' - (1-methyl ethylidene) bis [2 - (1, 1-di methylethyl) phenol] 800g and potassium hydroxide 53g in dimethyl sulfoxide 1 liter, you inserted this solution in autoclave of 5 liter, after substituting inside the autoclave next with nitrogen, you heated to 60 °C and agitated. Furthermore, pressure insertion it did tetrafluoroethylene and reacted. While reacting in order for pressure of tetrafluoroethylene to become 3 to 4 kg/cm<sup>2</sup> (gauge pressure), it maintained. Reaction ended with approximately 2 hours 10 min. It removed reaction mixture, after removing dimethyl sulfoxide with rotary evaporator, the thrice it washed with distilled water of 1.5L including 1,1,2 - trichloro -1,2,2 - trifluoroethane (Below, R-113 you briefly describe.) 1.5L. R-113 after removing, vacuum distillation was done with evaporator, compound [S3] the 1075g was acquired. (yield 85 %)

Construction of compound [S3] verified that it is something which is shown below with infrared absorption spectrometry (Figure 1), and mass analysis ( $m/e = 540 (M^+)$ ).

## [0062]

## [Chemical Formula 28]

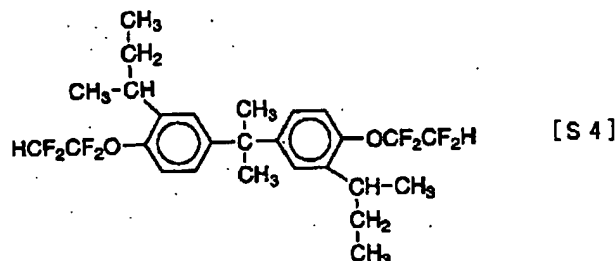
[0063] (Working Example 2) In place of 4 and 4' - (1-methyl ethylidene) bis [2 - (1, 1-di methylethyl) phenol], other than using 4 and the 4' - (1-methyl ethylidene) bis [2 - (1-methylpropyl) phenol], compound [S4] 1110 g was acquired with as similar to the Working Example 1. (yield 88 %)

Construction of compound [S4] verified that it is something which is shown below with infrared absorption spectrometry (Figure

り以下に示すものであることを確認した。

[0064]

[化29]

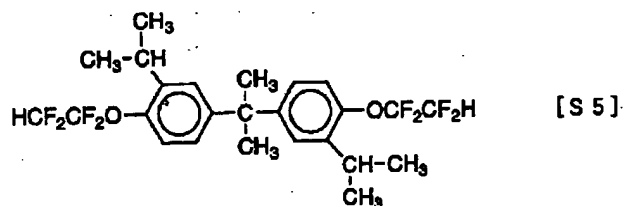


[0065] (実施例3) 4、4' - (1-メチルエチリデン) ビス [2 - (1、1-ジメチルエチル) フェノール] 800g のかわりに、4、4' - (1-メチルエチリデン) ビス [2 - (1-メチルエチル) フェノール] 750g を使用する以外は実施例1と同様にして、化合物 [S5] を1009g 得た。(収率82%)

化合物 [S5] の構造は、赤外線吸収スペクトル分析 (図1)、及び質量分析 ( $m/e = 512 (M^+)$ ) により以下に示すものであることを確認した。

[0066]

[化30]



[0067] (実施例4) 4、4' - (1-メチルエチリデン) ビス [2 - (1、1-ジメチルエチル) フェノール] のかわりに、4、4' - (1、3-ジメチルブチリデン) ビス [2 - (1-メチルプロピル) フェノール] 900g を使用する以外は実施例1と同様にして、化合物 [S6] を1107g 得た。(収率81%)

化合物 [S6] の構造は、赤外線吸収スペクトル分析 (図4)、及び質量分析 ( $m/e = 582 (M^+)$ ) により以下に示すものであることを確認した。

[0068]

2), and mass analysis ( $m/e = 540 (M^+)$ ).

[0064]

[Chemical Formula 29]

[0065] (Working Example 3) In place of 4 and 4' - (1-methyl ethylidene) bis [2 - (1, 1-di methylethyl) phenol] 800g, other than using 4 and the 4' - (1-methyl ethylidene) bis [2 - (1-methylethyl) phenol] 750g, compound [S5] 1009g was acquired with as similar to the Working Example 1. (yield 82 %)

Construction of compound [S5] verified that it is something which is shown below with infrared absorption spectrometry (Figure 1), and mass analysis ( $m/e = 512 (M^+)$ ).

[0066]

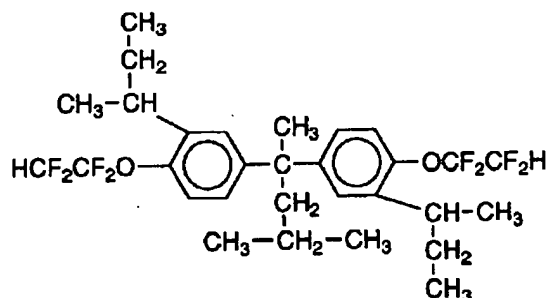
[Chemical Formula 30]

[0067] (Working Example 4) In place of 4 and 4' - (1-methyl ethylidene) bis [2 - (1, 1-di methylethyl) phenol], other than using 4 and the 4' - (1, 3-di methyl butylidene) bis [2 - (1-methylpropyl) phenol] 900g, compound [S6] 1107g was acquired with as similar to the Working Example 1. (yield 81 %)

Construction of compound [S6] verified that it is something which is shown below with infrared absorption spectrometry (Figure 4), and mass analysis ( $m/e = 582 (M^+)$ ).

[0068]

【化 3 1】



[Chemical Formula 31]

[S 6]

【0069】＜代替冷媒との相溶性評価＞

（実施例 5）化合物 [S 3] 0.1 g と HFC-134a 0.9 g をガラスアンプル中に封入した。室温（22℃）で完全に均一組成物となっていることを確認後、ドライアイス-エタノール冷媒中で徐々に冷却し、目視により、冷媒と化合物 [S 3] の相溶状態を観測した結果、-78℃まで冷却しても、冷媒と化合物 [S 3] の分離は見られなかった。

【0070】（実施例 6）化合物 [S 4] 0.1 g と HFC-134a 0.9 g をガラスアンプル中に封入した。室温（22℃）で完全に均一組成物となっていることを確認後、ドライアイス-エタノール冷媒中で徐々に冷却し、目視による判断で冷媒と化合物 [S 4] が初めて相溶しなくなる温度を測定し、相溶下限温度を求めた。その結果、相溶下限温度は-75℃であり、良好な相溶性を示すことを確認した。

【0071】（実施例 7）化合物 [S 5] と HFC-134a の相溶下限温度を、実施例 5 と同様にして求めた。その結果、相溶下限温度は-10℃であり、良好な相溶性を示すことを確認した。

【0072】（実施例 8～10）HFC-32/HFC-125 混合冷媒と化合物 [S 3]、化合物 [S 4]、化合物 [S 5] との相溶下限温度を実施例 5 と同様にして求め、その結果を表 1 に示す。

【0073】

[0069] Compatibility appraisal of &lt;replacement coolant

(Working Example 5) Compound [S3] 0.1 g and HFC-134a 0.9 g were enclosed in glass ampoule. Becoming uniform composition completely with room temperature (22 °C) it cooled gradually after verifying, and in dry ice - ethanol refrigerant as for result of observing the miscible state of refrigerant and compound [S3] with visual, cooling to the - 78 °C, as for separation of refrigerant and compound [S3] it was not seen.

[0070] (Working Example 6) Compound [S4] 0.1 g and HFC-134a 0.9 g were enclosed in glass ampoule. Becoming uniform composition completely with room temperature (22 °C) it cooled gradually after verifying, and in dry ice - ethanol refrigerant it measured temperature which the refrigerant and compound [S4] for first time stop mixing with judgement with visual sought miscibility lower limit temperature. As a result, miscibility lower limit temperature was - 75 °C, you verified that the satisfactory compatibility is shown.

[0071] (Working Example 7) In same way as Working Example 5 it sought miscibility lower limit temperature of compound [S5] and the HFC-134a. As a result, miscibility lower limit temperature was - 10 °C, you verified that the satisfactory compatibility is shown.

[0072] (Working Example 8 to 10) It seeks miscibility lower limit temperature of HFC-32/HFC-125 mixed coolant and compound [S3], compound [S4] and compound [S5] shows result in Table 1 in same way as Working Example 5.

[0073]

【表 1】

[Table 1]

表 1

	潤滑剤	相溶下限温度 (°C)
実施例 7	[S 3]	-51
実施例 8	[S 4]	-63
実施例 9	[S 5]	-3

【0074】（実施例 11）化合物 [S 4] とアルケン 20T（40°Cにおける動粘度 14 cSt の分岐型アルキルベンゼン；日本石油洗剤（株）製、商品名）とを重量比 80/20 で混合した。目視で室温（22°C）での相溶性を確認したところ、混合オイルは透明であった。また、この混合オイルの 40°Cにおける動粘度を E 型粘度計（東京計器（株）製）を用いて測定した結果、52 cSt であった。

[0074] (Working Example 11) Compound [S4] and alkene 20T (branched type alkylbenzene of kinematic viscosity 14 cSt in 40 °C; Nippon Oil Co. Ltd. (DB 69-056-8167) detergent Ltd. make and tradename) with it mixed with weight ratio 80/20. When compatibility with room temperature (22 °C) was verified with visual, blended oil was transparent. In addition, result of measuring kinematic viscosity in 40 °C of this blended oil making use of E-type viscometer (Tokyo Keiki Ltd. make) was 52 cSt.

【0075】上記混合オイル 0.1 g と HFC-134a 0.9 g をガラスアンプル中に封入し、室温（22°C）で完全に均一組成物となっていることを確認後、ドライアイス-エタノール冷媒中で徐々に冷却し、目視による判断で白濁する温度を測定し、相溶下限温度を求めた。その結果、相溶下限温度は -12°C であり、良好な相溶性を示すことを確認した。

[0075] It enclosed above-mentioned blended oil 0.1 g and HFC-134a 0.9 g in glass ampoule, becoming uniform composition completely with room temperature (22 °C) it cooled gradually after verifying, and in dry ice - ethanol refrigerant it measured temperature which the clouding is done with judgement with visual, sought miscibility lower limit temperature. As a result, miscibility lower limit temperature was -12 °C, you verified that the satisfactory compatibility is shown.

【0076】（実施例 12）化合物 [S 6] とアルケン 56N（40°Cにおける動粘度 5.8 cSt の分岐型アルキルベンゼン；日本石油洗剤（株）製、商品名）とを重量比 80/20 で混合した。混合オイルは透明であり、また、40°Cでの粘度は 67 cSt であった。HFC-32/HFC-125/HFC-134a 混合冷媒と上記混合オイルとの相溶下限温度を実施例 1 と同様に測定した結果、相溶下限温度は -5°C であり、良好な相溶性を示すことを確認した。

[0076] (Working Example 12) Compound [S6] and alkene 56N (branched type alkylbenzene of kinematic viscosity 5.8 cSt in 40 °C; Nippon Oil Co. Ltd. (DB 69-056-8167) detergent Ltd. make and tradename) with it mixed with weight ratio 80/22. blended oil was transparent, in addition, viscosity with 40 °C was the 67 cSt. miscibility lower limit temperature of HFC-32/HFC-125/HFC-134a mixed coolant and above-mentioned blended oil as for result which was measured in same way as Working Example 1, as for miscibility lower limit temperature it was a -5 °C, you verified that satisfactory compatibility is shown.

【0077】（比較例 1～2）市販のパーフルオロポリエーテルと HFC-134a との相溶下限温度を実施例 5 と同様に求め、その結果を表 2 に示す。

[0077] (Comparative Example 1 to 2) It seeks miscibility lower limit temperature of commercial perfluoropolyether and HFC-134a shows result in the Table 2 in same way as Working Example 5.

【0078】

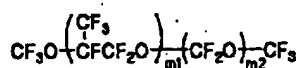
[0078]

【表 2】

表 2

	潤滑剤	相溶下限温度 (°C)
比較例 1	Fonblin Y-25 *1 (Mn=3000)	12
比較例 2	Fonblin Y-45*1 (Mn=4000)	65

\*1: Montedison社製



以上の結果より、一般式〔1〕で表される化合物および該化合物を含む混合オイルは、代替冷媒と良好な相溶性を示すことが判明した。

## 【0079】＜潤滑性＞

（実施例13）ファレックス試験機を用いて、以下の方法で摩耗量を測定した。化合物〔S4〕にHFC-134aを吹き込み量約10l/hrで約15分間吹き込む。さらに冷媒ガス吹き込み下、試験開始時の油温25°Cの条件で、負荷を200ポンドかけた状態で、5分間運転した後、負荷を500ポンドに増加させ、500ポンドを維持しながら2時間運転した。試験前後のテストピースの重量変化を測定し、摩耗量とした。その結果、摩耗量15mgであった。また、HFC-134aの吹き込みなしで、上記と同様に摩耗量を測定した結果、摩耗量は16mgであった。

【0080】（実施例14）化合物〔S4〕とアルケン20T（日本石油洗剤（株）製）とを重量比80/20で混合したオイル100重量部にトリクレジルホスフェート0.5重量部添加した混合オイルの摩耗量を実施例11と同様にして測定した結果、摩耗量は2mgであった。

【0081】（比較例3、4）アルケン20T（日本石油洗剤（株）製）、およびSUNISO3GS（40°Cにおける動粘度30cStのナフテン系鉱油；日本サン石油（株）製、商品名）の摩耗量を実施例11と同様にして測定しようとしたが、どちらの場合にもテストピースが焼き付けを起こし、摩耗量を測定することはできなかった。また、HFC-134aの吹き込みなしで、摩耗量を測定しようとした場合にもテストピースが焼き付けを起こした。以上の結果より、一般式〔1〕で表され

[Table 2]

From result above, as for blended oil which includes compound and the said compound which are displayed with General Formula [1], showing replacement coolant and the satisfactory compatibility was ascertained.

## [0079] &lt; lubricity &gt;

(Working Example 13) Making use of Falex tester, amount of wear was measured with method below the . In compound [S4] HFC - 134a approximately 15 min is blown with injection amount approximately 10 l/hr. Furthermore under refrigerant gas recording, with condition of oil temperature 25 °C at the time of test start, 5 min after driving with state which the load 200 pound was applied, load increasing in 500 pound, while maintaining 500 pound, 2 hours it drove. It measured weight change of test piece of before and after test, made amount of wear. As a result, it was a amount of wear 15 mg. In addition, with blowing the apparent of HFC - 134a, as for result of measuring amount of wear in same way as description above, as for the amount of wear it was a 16 mg.

[0080] (Working Example 14) Compound [S4] and alkene 20T (Nippon Oil Co. Ltd. (DB 69-056-8167) detergent Ltd. make) with tricresyl phosphate 0.5 parts by weight is added as for result of measuring amount of wear of blended oil which in same way as the Working Example 11, as for amount of wear it was a 2 mg in oil 100 parts by weight which is mixed with weight ratio 80/20.

[0081] (Comparative Example 3, 4) Alkene 20T (Nippon Oil Co. Ltd. (DB 69-056-8167) detergent Ltd. make), and it tried to measure amount of wear of SUNISO3GS (naphthene type mineral oil of kinematic viscosity 30 cSt in 40 °C; Japan Sun Oil Co. Ltd. (DB 69-062-9712) Ltd. make and tradename) in the same way as Working Example 11, but in case of which test piece could not happen, measure amount of wear baking. In addition, when with blowing the apparent of HFC - 134a, it tries to measure amount of wear even test piece happened baking.



る化合物および該化合物を含む混合オイルは、潤滑性が良好であることが判明した。

#### 【0082】<生物濃縮性>

(実施例15) 試験方法は「新規化学物質に係る試験の方法について」(環境業第5号、薬発第615号、49基局第392号、昭和49年7月13日)に規定する<魚介類の体内における化学物質の濃縮度試験>及び「OECD Guidelines for Testing of Chemicals」(May 12, 1981)に定める“305C, Bioaccumulation: Degree of Bioconcentration in Fish”に準拠した。

【0083】具体的な試験方法としては、まず化合物[S4]の濃度が0.01mg/lに設定された試験水と、じゅん化後の正常なコイを用いて暴露試験を行い、暴露2週間後に回収し、細片化、ホモジナイズ、遠心分離後、高速液体クロマトグラフィー分析によって生体内に濃縮されたオイルの濃縮倍率を測定した。その結果、2週間目における濃縮倍率は検出限界以下であった。(検出限界は濃縮倍率約100倍)

【0084】(比較例5) 実施例13と同様にしてオイル[S1]の生物濃縮性試験を行った。その結果、2週間目における濃縮倍率は4400倍であった。

【0085】(比較例6) 実施例13と同様にしてオイル[S2]の生物濃縮性試験を行った。その結果、2週間目における濃縮倍率は2200倍であった。以上の結果より、一般式[1]で表される化合物は、生物濃縮性が低く、環境への悪影響が少ない化合物であることが判明した。

#### 【0086】

【発明の効果】本発明にしたがって、式[1]で表される含フッ素化合物を含有することを特徴とする潤滑油組成物を代替冷媒を使用した冷凍システム用潤滑油として用いると、環境への悪影響が少なく、冷媒との相溶性が良好で、かつ良好な潤滑性を示し、有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

From result above, as for blended oil which includes compound and the said compound which are displayed with General Formula [1], lubricity being satisfactory was ascertained.

#### [0082] < bioconcentration behavior >

(Working Example 15) As for test method degree of concentration test of chemical substance in inside the body of the seafood which is stipulated in "In method of test which relates to novel chemical substance being attached" ( Japanese Environment Agency Notification, No. KANPOGYO 5 number, Japanese Ministry of Health and Welfare Notification, No. YAKUHATSU 615 number and 49 Ministry of International Trade and Industry Basic Industries Bureau Notification No. 392 number, 1974 July 13 days ) and "305C, Bioaccumulation: degree of Bioconcentration in Fish which is decided in " OECD guideline for testing of chemical s" (May 12, 1981) " it conformed.

[0083] As exemplary test method, it did exposure test making use of normal carp after test water and acclimatization where first concentration of compound [S4] is set to 0.01 mg/l recovered after exposure 2 weeks, it measured concentration magnification of the oil which is concentrated to in-vivo after flaking, homogenizing and centrifugal separation, by high performance liquid chromatography. As a result, concentration magnification in 2nd week was detection limit or less. (As for detection limit concentration magnification approximately 100 times )

[0084] (Comparative Example 5) Bioconcentration test of oil [S1] was done to similar to Working Example 13. As a result, concentration magnification in 2nd week was 4400 time.

[0085] (Comparative Example 6) Bioconcentration test of oil [S2] was done to similar to Working Example 13, as a result, the concentration magnification in 2nd week was 2200 time. From result above, as for compound which is displayed with General Formula [1], the bioconcentration behavior is low, being a compound where adverse effect to environment is little was ascertained.

#### [0086]

[Effects of the Invention] Following to this invention, when it uses lubricating oil composition which designates that it contains fluorine containing compound which is displayed with Formula [1] as feature, as the lubricating oil for refrigeration system which uses replacement coolant adverse effect to environment is little, compatibility of coolant being satisfactory, at same time the satisfactory lubricity is shown, useful.

#### [Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図 1】 実施例 1 で得られた化合物 [S 3] の赤外線吸収スペクトル分析の結果を示すチャート図である。

[Figure 1] It is a chart which shows result of infrared absorption spectrometry of compound [S3] which is acquired with Working Example 1.

【図 2】 実施例 2 で得られた化合物 [S 4] の赤外線吸収スペクトル分析の結果を示すチャート図である。

[Figure 2] It is a chart which shows result of infrared absorption spectrometry of compound [S4] which is acquired with Working Example 2.

【図 3】 実施例 3 で得られた化合物 [S 5] の赤外線吸収スペクトル分析の結果を示すチャート図である。

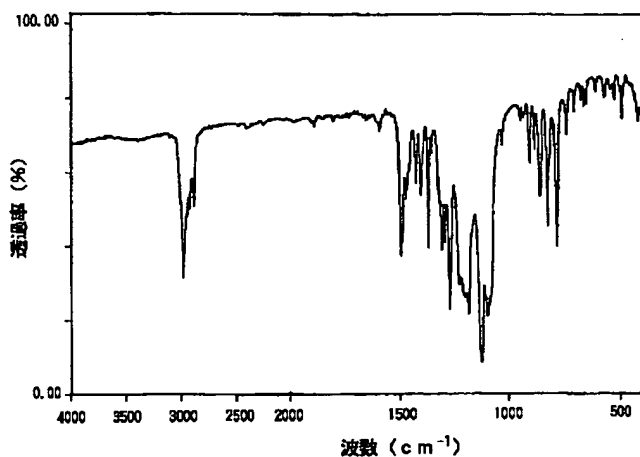
[Figure 3] It is a chart which shows result of infrared absorption spectrometry of compound [S5] which is acquired with Working Example 3.

【図 4】 実施例 4 で得られた化合物 [S 6] の赤外線吸収スペクトル分析の結果を示すチャート図である。

[Figure 4] It is a chart which shows result of infrared absorption spectrometry of compound [S6] which is acquired with Working Example 4.

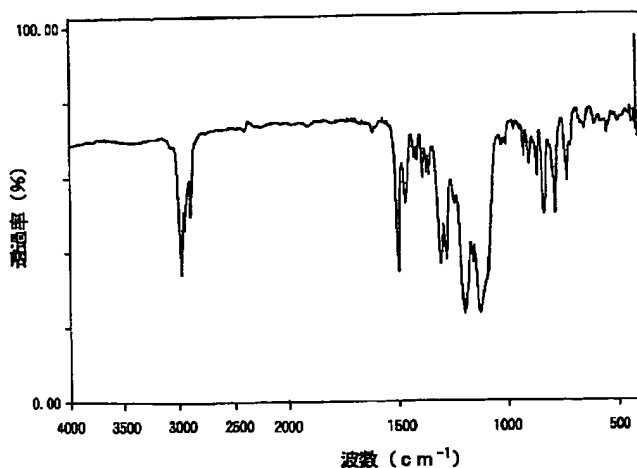
【図 1】

[Figure 1]



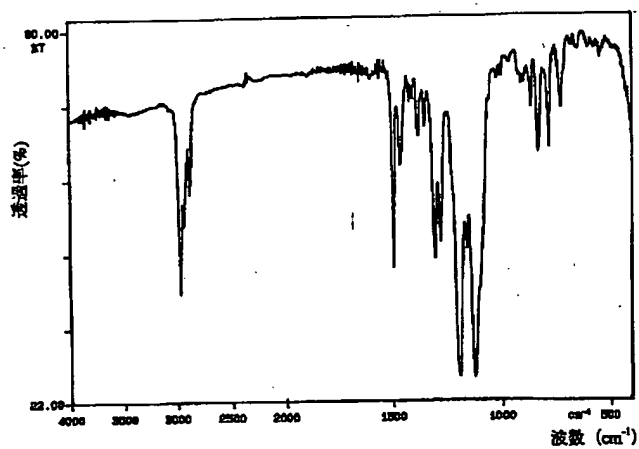
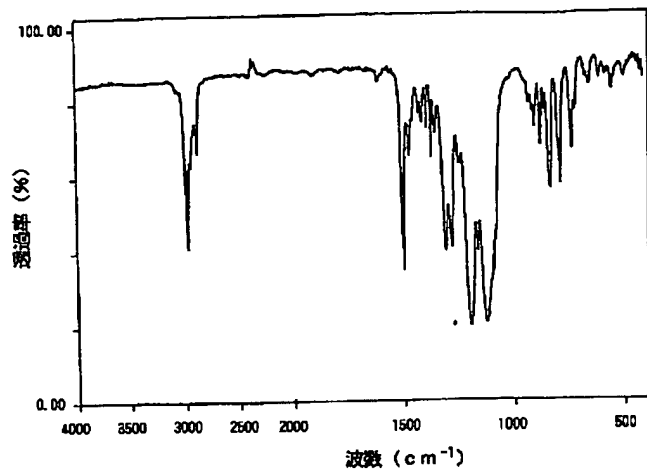
【図 2】

[Figure 2]



【図 3】

[Figure 3]



【図 4】

[Figure 4]